

EP 801159

5/3,AB,LS/4 (Item 1 from file: 348)
DIALOG(R) File 348:EUROPEAN PATENTS
(c) 2003 European Patent Office. All rts. reserv.

00873930

Low-shrinking hybrid yarns, method for its production and its use
Schrumpfarme Hybridgarne, Verfahren zu deren Herstellung und deren
Verwendung

Fils hybrides a faible retrait, methode pour sa fabrication et son
utilisation

PATENT ASSIGNEE:

ARTEVA TECHNOLOGIES S.a.r.l., (2755920), Talstrasse 80, 8001 Zurich, (CH)
, (Proprietor designated states: all)

INVENTOR:

Geirhos, Josef, Klimmacher Strasse 2, 86399 Bobingen, (DE)

LEGAL REPRESENTATIVE:

Zounek, Nikolai, Dipl.-Ing. et al (13556), Patentanwaltskanzlei Zounek,
Industriepark Kalle Albert, Gebaude H391 Rheingaustrasse 190-196, 65174
Wiesbaden, (DE)

PATENT (CC, No, Kind, Date): EP 801159 A2 971015 (Basic)
EP 801159 A3 980916
EP 801159 B1 030903

APPLICATION (CC, No, Date): EP 97105367 970401;

PRIORITY (CC, No, Date): DE 19613965 960409

DESIGNATED STATES: BE; CH; DE; FR; GB; IT; LI; NL

INTERNATIONAL PATENT CLASS: D02G-003/04; D02G-003/18; D02G-001/16;
D02G-001/08; D02G-003/40

ABSTRACT EP 801159 A2 (Translated)

Low heat shrinkage comingled or intermingled yarns for e.g. composites
Composite yarns comprising reinforcing filaments and matrix filaments
consisting of a thermoplastic polymer with a lower m.pt. than the
degradation temperature or m.pt. of the reinforcing filament material.
The yarns have heat shrinkage values less than or equal to 2 (1) and 5
(3) % in air at 160 and 200 degrees C respectively, measured under a load
of 0.0004 cN/tex. The preparation of these yarns is also claimed.

TRANSLATED ABSTRACT WORD COUNT: 79

ABSTRACT EP 801159 A2

Low heat shrinkage comingled or intermingled yarns for e.g. composites
Composite yarns comprising reinforcing filaments and matrix filaments
consisting of a thermoplastic polymer with a lower m.pt. than the
degradation temperature or m.pt. of the reinforcing filament material.
The yarns have heat shrinkage values less than or equal to 2 (1) and 5
(3) % in air at 160 and 200 degrees C respectively, measured under a load
of 0.0004 cN/tex. The preparation of these yarns is also claimed.

ABSTRACT EP 801159 A2

Beschrieben werden schrumpfarme Hybridgarne enthaltend
Verstarkungsfilamente und Matrixfilamente aus thermoplastischen
Polymeren, die einen tieferen Schmelzpunkt als der Schmelz- oder
Zersetzungspunkt der Verstarkungsfilamente aufweisen. Die Garne sind
durch einen Thermoschrumpf bei 160 (degree)C von kleiner gleich 2 % und
bei 200 (degree)C von kleiner gleich 5 % gekennzeichnet.

Diese Garne lassen sich zur Herstellung von Verbundwerkstoffen

einsetzen.
ABSTRACT WORD COUNT: 81

LEGAL STATUS (Type, Pub Date, Kind, Text):

Examination: 020116 A2 Date of dispatch of the first examination
report: 20011129
Assignee: 20000202 A2 Transfer of rights to new applicant: ARTEVA
TECHNOLOGIES S.a.r.l. (2755920) Talstrasse 80
8001 Zurich CH
Grant: 030903 B1 Granted patent
Application: 971015 A2 Published application (A1with Search Report
;A2without Search Report)
Search Report: 980916 A3 Separate publication of the European or
International search report
Change: 980916 A2 Obligatory supplementary classification
(change)
Change: 981209 A2 Representative (change)
Examination: 990512 A2 Date of filing of request for examination:
990316


LANGUAGE (Publication,Procedural,Application): German; German; German

FULLTEXT AVAILABILITY:

| Available Text | Language | Update | Word Count |
|------------------------------------|----------|----------|------------|
| CLAIMS A | (German) | 199710W2 | 684 |
| SPEC A | (German) | 199710W2 | 3521 |
| SPEC B | (German) | 200336 | 3515 |
| Total word count - document A | | | 4207 |
| Total word count - document B | | | 3515 |
| Total word count - documents A + B | | | 7722 |

?

2

(19)  **Europäisches Patentamt**
European Patent Office
Office européen des brevets



(11) **EP 0 801 159 A2**

(12) **EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

(43) Veröffentlichungstag:
15.10.1997 Patentblatt 1997/42

(51) Int. Cl.⁶: **D02G 3/04**, D02G 3/18,
D02G 1/16

(21) Anmeldenummer: 97105367.3

(22) Anmeldetag: 01.04.1997

(84) Benannte Vertragsstaaten:
BE CH DE FR GB IT LI NL

(71) Anmelder: Hoechst Trevira GmbH & Co. KG
65929 Frankfurt am Main (DE)

(30) Priorität: 09.04.1996 DE 19613965

(72) Erfinder: Geirhos, Josef
86399 Bobingen (DE)

(54) **Schrumpfarne Hybridgarne, Verfahren zu deren Herstellung und deren Verwendung**

(57) Beschrieben werden schrumpfarne Hybridgarne enthaltend Verstärkungsfilamente und Matrixfilamente aus thermoplastischen Polymeren, die einen tieferen Schmelzpunkt als der Schmelz- oder Zersetzungspunkt der Verstärkungsfilamente aufweisen. Die Garne sind durch einen Thermoschrumpf bei 160 °C von kleiner gleich 2 % und bei 200 °C von kleiner gleich 5 % gekennzeichnet.

Diese Garne lassen sich zur Herstellung von Verbundwerkstoffen einsetzen.

EP 0 801 159 A2

Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft neue Hybridgarne, die sich durch einen besonders niedrigen Thermoschrumpf auszeichnen. Derartige Garne lassen sich in vorteilhafter Weise zu Verbundwerkstoffen oder zu textilen Flächengebilden, wie Gelegen verarbeiten.

Hybridgarne, also Garne aus Verstärkungs- und Matrixfilamenten, sind an sich bekannt. Derartige Garne dienen beispielsweise als Vorprodukte zur Herstellung von Verbundwerkstoffen. Dazu wird üblicherweise zunächst ein textiles Flächengebilde aus dem Hybridgarn hergestellt; die Matrixfilamente dieser Hybridgarne werden anschließend durch Auf- oder Anschmelzen in eine Matrix übergeführt, welche die Verstärkungsfilamente einbettet oder umfließt und zusammen mit diesen den Verbund aufbaut.

An die Matrixfilamente werden im allgemeinen keine hohen Anforderungen bezüglich der Festigkeit und anderer mechanischer Eigenschaften gestellt, da diese ohnehin in späteren Verarbeitungsschritten aufgeschmolzen werden. Somit entfällt bei der Herstellung derartiger Filamente eine aufwendige Nachbehandlung nach dem Verspinnen, wie das Verstrecken oder das Fixieren. Matrixfilamente weisen daher von Haus aus einen erheblichen Thermoschrumpf auf, der sich bei den späteren Verarbeitungsschritten nachteilig auf das Produkt auswirken kann.

Es besteht ein Bedarf an Hybridgarnen, die einen geringen Schrumpf aufweisen. Derartige Garne schrumpfen naturgemäß nicht oder nur in einem sehr geringen Ausmaße beim Erhitzen zwecks Ausbildung der Matrix. Folglich wird die Lage der Verstärkungsfilamente beim Erzeugen der Matrix nicht oder nur unwesentlich gestört. Auch wird mit diesen neuen Garnen die Herstellung von Gelegen wesentlich vereinfacht. Bislang mußten beim Fixieren der übereinandergelegten Garne bei der Gelegeherstellung aufwendige Maßnahmen getroffen werden, um den durch das Erhitzen ausgelösten Schrumpf der Garne abzufangen und das Primärgelege zu stabilisieren. Mit den neuen Hybridgarnen können diese Maßnahmen weitgehend entfallen.

Es sind zwar sogenannte Zweikomponenten-Schlingengarne mit hoher Festigkeit und geringem Schrumpf bekannt. Derartige Garne wurden insbesondere für den Einsatz als Nähgarne entwickelt und beispielsweise in der EP-B-363,798 beschrieben. Derartige Garne weisen allerdings üblicherweise keine Matrixfilamente aus tieferschmelzenden Filamenten auf, sondern sind aus Filamenten eines Typs aber unterschiedlicher Festigkeiten, die in einer Kern-Mantel-Struktur angeordnet sind, aufgebaut.

Es wurde jetzt ein Verfahren zur Herstellung von schrumpfarmen Hybridgarnen gefunden, daß zu Produkten mit dem oben geschilderten Eigenschaftsprofil führt. Die erfindungsgemäßen Garne zeichnen sich durch einen über ein relativ großes Temperaturintervall sehr niedrigen Thermoschrumpf aus.

Die vorliegende Erfindung betrifft schrumpfarme Hybridgarne enthaltend Verstärkungsfilamente und Matrixfilamente aus thermoplastischen Polymeren, die einen tieferen Schmelzpunkt als der Schmelz- oder Zersetzungspunkt der Verstärkungsfilamente aufweisen. Die erfindungsgemäßen Hybridgarne sind dadurch gekennzeichnet, daß diese einen Thermoschrumpf, gemessen an einer Garnprobe unter einer Belastung von 0,0004 cN/dtex bei einer Lufttemperatur von 160 °C, von kleiner gleich 2 %, insbesondere von kleiner gleich 1 %, und bei einer Lufttemperatur von 200 °C von kleiner gleich 5 %, insbesondere von kleiner gleich 3 %, aufweisen.

Zur Ermittlung des Thermoschrumpfes der erfindungsgemäßen Hybridgarne werden an den beiden Enden von sechs Garnproben von jeweils 60 cm Länge Schlaufen gebildet und diese Garnproben an ihren Schlaufen an einer Schrumpfstange eingehängt. Diese Garnproben werden jeweils mit einem Gewicht einer Vorspannkraft von 0,0004 cN/dtex ausgesetzt. Die Schrumpfstange mit den Garnproben wird in einen Umluftofen eingehängt und sodann 15 Minuten lang mit Heißluft definierter Temperatur behandelt. Die Längenänderung der Garnprobe vor und nach dem Erhitzen in % stellt den Thermoschrumpf dar.

Die mechanischen Eigenschaften der erfindungsgemäßen Hybridgarne sind in Abhängigkeit der Zusammensetzung, wie Art und Anteil der Verstärkungsfilamente oder der Matrixfilamente in Abhängigkeit des physikalischen Aufbaus der Garne, wie z.B. Grad der Verwirbelung, in weiten Grenzen variierbar. Üblicherweise beträgt der Anteil der Matrixfilamente 5 bis 60 Gew.%, vorzugsweise 10 bis 50 Gew. %, bezogen auf das Gewicht des Hybridgarns.

Der Begriff "Hybridgarn" ist im Rahmen dieser Beschreibung in seiner breitesten Bedeutung zu verstehen. Darunter ist demnach jede Kombination enthaltend Verstärkungsfilamente und die oben definierten Matrixfilamente zu verstehen.

Beispiele für mögliche Hybridgarntypen sind Filamentgarne aus verschiedenen Typen von Filamenten, welche miteinander verwirbelt oder mittels einer anderen Technologie, wie beispielsweise Zwrinnen, miteinander kombiniert sind. Alle diese Hybridgarne sind durch die Anwesenheit von zwei oder mehreren Typen von Filamenten gekennzeichnet, wobei mindestens eine Filamenttype ein Verstärkungsfilament und mindestens eine Filamenttype ein Matrixfilament im Sinne der oben gegebenen Definitionen darstellt.

Besonders bevorzugt eingesetzt werden durch Intermingling- oder Commingling-Techniken hergestellte Hybridgarne; dabei kann es sich um Schlingengarne handeln, vorzugsweise jedoch um Glatthagarne.

Die erfindungsgemäßen Glatthagarne zeichnen sich durch eine besonders gute Verarbeitbarkeit mit flächenbildenden Technologien sowie durch gute Stoffmuster aus.

Die erfindungsgemäßen Hybridgarne weisen vorzugsweise eine statische Schrumpfkraft, gemessen nach DIN

53866, Teil 12, bei Temperaturen von bis zu 200 °C von bis zu 0,01 cN/dtex auf.

Zur Messung der statischen Schrumpfkraft werden je fünf Garnproben von 60 cm Länge unter einer Vorspannung von 0,01 cN/dtex in zwei Klemmen eingespannt. Anschließend wird die eingespannte Garnprobe mit Luft der gewünschten Temperatur eine Minute lang behandelt. Die bei Erwärmung in Fadenlängsrichtung auftretende Kraft ist die statische Schrumpfkraft und erreicht nach einem kurzen Zeitintervall einen Sättigungswert.

Die Anzahl der Verwirbelungspunkte in den erfindungsgemäßen Hybridgarnen läßt sich durch die Wahl der Verwirbelungsbedingungen in weiten Bereichen einstellen. Je höher der Anteil an der mechanisch relativ labilen Matrixkomponente ist, umso weniger intensiv läßt sich die Verwirbelung ausführen und demzufolge ist der Abstand der Verwirbelungspunkte bei derartigen Garnen normalerweise relativ groß.

Bevorzugte Hybridgarne weisen einen Verwirbelungsabstand von weniger als 60 mm, vorzugsweise weniger als 30 mm auf; dieser Wert bezieht sich auf eine Messung mit dem Nadelttestgerät Rothschild Entanglement Tester 2050.

Die Matrixfilamente der erfindungsgemäßen Hybridgarne bestehen aus thermoplastischen Polymeren. Diese weisen vorzugsweise einen Schmelzpunkt auf, der mindestens 30 °C unter dem Schmelz- oder Zersetzungspunkt der jeweils eingesetzten Verstärkungsfilamente liegt.

Bei den in den erfindungsgemäßen Hybridgarnen zum Einsatz kommenden Verstärkungsfilamenten kann es sich um Filamente aus einer Vielzahl von Materialien handeln. Neben organischen Polymeren können auch anorganische Materialien zum Einsatz kommen. Verstärkungsfilamente im Sinne dieser Beschreibung bedeuten Filamente, welche in dem angestrebten textilen Flächengebilde bzw. Verbundwerkstoff eine verstärkende Funktion übernehmen.

In einer ersten bevorzugten Ausführungsform sind die Verstärkungsfilamente aus Einzelfilamenten aufgebaut, die einen Anfangsmodul von mehr als 50 GPa aufweisen.

Bevorzugte Verstärkungsfilamente dieses Typs bestehen aus Glas; Kohlenstoff; Metallen bzw. Metallegierungen, wie Stahl, Aluminium oder Wolfram; Nichtmetallen, wie Bor; Metall-, Halbmetall- oder Nichtmetalloxiden, -carbiden oder nitriden, wie Aluminiumoxid, Zirkonoxid, Bornitrid, Borcarbid, Siliziumcarbid, Siliziumdioxid (Quarz); Keramik, oder Hochleistungspolymeren (d.h. Fasern, die ohne oder nur bei geringer Verstreckung einen sehr hohen Anfangsmodul und eine sehr hohe Reißfestigkeit liefern), wie flüssigkristallinen Polyestern (LCP), Poly-(bis-benzimidazo-benzophenanthrolinen (BBB), Poly-(amid-imiden) (PAI), Polybenzimidazolen (PBI), Poly-(p-phenylenbenzo-bisoxazolen (PBO), Poly-(p-phenylenbenzo-bisthiazolen) (PBT), Polyetherketonen (PEK, PEEK, PEEKK), Polyetherimiden (PEI), Polyethersulfonen (PESU), Polyimiden (PI), Poly-(p-phenylenen) (PPP), Polyarylsulfiden (PPS), Polysulfonen (PSU), Polyolefinen, wie Polyethylen (PE) oder Polypropylen (PP), und Aramiden (HMA), wie Poly-(m-phenylen-isophthalamid), Poly-(m-phenylen-terephthalamid), Poly-(p-phenylen-isophthalamid), Poly-(p-phenylen-terephthalamid), oder aus organischen Lösungsmitteln, wie N-Methylpyrrolidon, spinnbare Aramide abgeleitet von Terephthalsäuredichlorid und einer Mischung von zwei oder mehr aromatischen Diaminen, beispielsweise der Kombination p-Phenylendiamin, 1,4-Bis-(4-aminophenoxy)-benzol, 3,3'-Dimethylbenzidin, oder p-Phenylendiamin, 1,4-Bis-(4-aminophenoxy)-benzol, 3,4'-Diaminodiphenylether, oder p-Phenylendiamin, m-Phenylendiamin, 1,4-Bis-(4-aminophenoxy)-benzol.

Besonders bevorzugt werden Verstärkungsfilamente aus Glas, Kohlenstoff oder aromatischem Polyamid.

In einer zweiten besonders bevorzugten Ausführungsform kommen Verstärkungs- und Matrixfilamente zum Einsatz, die aus polymeren Materialien aus einer Polymerklasse, beispielsweise aus Polyolefinen, aus Polyamiden oder vorzugsweise aus Polyestern bestehen.

In dieser Ausführungsform weisen die Einzelfilamente der Verstärkungsfilamente einen Anfangsmodul von mehr als 10 GPa auf. Verstärkungsfilamente für diese Ausführungsform sind vorzugsweise hochfeste und schrumpfarne Polyesterfilamentgarne, insbesondere mit einem Garnträger von kleiner gleich 1100 dtex, einer Feinheitfestigkeit von größer gleich 55 cN/tex, einer Höchstzugkraftdehnung von größer gleich 12 % und einem Heißluftschrimp (gemessen bei 200 °C) von kleiner gleich 9 %.

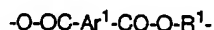
Die Messung der Höchstzugkraft und der Höchstzugkraftdehnung der zum Einsatz kommenden Polyestergarne erfolgt in Anlehnung an DIN 53 830, Teil 1.

Matrixfilamente in den erfindungsgemäßen Hybridgarnen bestehen aus oder enthalten thermoplastische Polymere. Dabei kann es sich um beliebige schmelzspinnbare Thermoplaste handeln, solange die daraus hergestellten Filamente bei einer Temperatur schmelzen, die niedriger ist als die Schmelz- oder Zersetzungstemperatur der im jeweiligen Fall eingesetzten Verstärkungsfilamente.

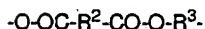
Bevorzugt werden Matrixfilamente aus Polybutylenterephthalat und/oder aus Polyethylenterephthalat und/oder aus chemisch modifiziertem Polyethylenterephthalat.

Ganz besonders bevorzugt werden Matrixfilamente aus einem thermoplastischen modifizierten Polyester, insbesondere einem modifizierten Polyethylenterephthalat, eingesetzt; die Modifizierung bewirkt ein Absenken des Schmelzpunktes im Vergleich mit dem Filament aus unmodifiziertem Polyester.

Besonders bevorzugte modifizierte Polyester dieses Typs enthalten die wiederkehrenden Struktureinheiten der Formeln I und II



(I).



(II),

worin Ar^1 einen zweiwertigen ein- oder mehrkernigen aromatischen Rest darstellt, dessen freie Valenzen sich in para-Stellung oder in einer zu dieser Stellung vergleichbaren parallelen oder coaxialen Stellung zueinander befinden, vorzugsweise 1,4-Phenylen und/oder 2,6-Naphthylen darstellt, R^1 und R^3 unabhängig voneinander zweiwertige aliphatische oder cycloaliphatische Reste darstellen, insbesondere Reste der Formel $-C_nH_{2n}-$, worin n eine ganze Zahl zwischen 2 und 10 ist, insbesondere Ethylen, oder einen von Cyclohexandimethanol abgeleiteten Rest darstellen, und R^2 einen zweiwertigen aliphatischen, cycloaliphatischen oder ein- oder mehrkernigen aromatischen Rest darstellt, dessen freie Valenzen sich in meta-Stellung oder in einer zu dieser Stellung vergleichbaren gewinkelten Stellung zueinander befinden, vorzugsweise 1,3-Phenylen darstellt.

Ganz besonders bevorzugte modifizierte Polyester dieses Typs enthalten 40 bis 95 Mol % der wiederkehrenden Struktureinheiten der Formel I und 60 bis 5 Mol % der wiederkehrenden Struktureinheiten der Formel II, worin Ar^1 1,4-Phenylen und/oder 2,6-Naphthylen ist, R^1 und R^3 Ethylen bedeuten und R^2 1,3-Phenylen ist.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform kommen Matrixfilamente zum Einsatz, die aus einem thermoplastischen und elastomeren Polymeren bestehen oder dieses enthalten. Dabei kann es sich ebenfalls um beliebige schmelzspinnbare und elastomere Thermoplaste handeln, solange die daraus hergestellten Filamente bei einer Temperatur schmelzen, die niedriger ist als die Schmelz- oder Zersetzungstemperatur der im jeweiligen Fall eingesetzten Verstärkungsfilamente.

Unter "elastomerem Polymer" ist im Rahmen dieser Beschreibung ein Polymer zu verstehen, dessen Glasübergangstemperatur weniger als 0 °C, vorzugsweise weniger als 23 °C beträgt.

Bevorzugte Beispiele für thermoplastische und elastomere Polymere sind elastomere Polyamide, Polyolefine, Polyester und Polyurethane. Derartige Polymere sind an sich bekannt.

Bedeutet in den oben definierten Strukturformeln irgendwelche Reste zweiwertige aliphatische Reste, so ist darunter verzweigtes und insbesondere geradkettiges Alkyl zu verstehen, beispielsweise Alkyl mit zwei bis zwanzig, vorzugsweise mit zwei bis zehn Kohlenstoffatomen. Beispiele für derartige Reste sind Ethan-1,2-diyl, Propan-1,3-diyl, Butan-1,4-diyl, Pentan-1,5-diyl, Hexan-1,6-diyl oder Octan-1,8-diyl.

Bedeutet in den oben definierten Strukturformeln irgendwelche Reste zweiwertige cycloaliphatische Reste, so sind darunter Gruppen zu verstehen, die carbocyclische Reste mit fünf bis acht, vorzugsweise sechs Ringkohlenstoffatomen enthalten. Beispiele für derartige Reste sind Cyclohexan-1,4-diyl oder die Gruppe $-CH_2-C_6H_{10}-CH_2-$.

Bedeutet in den oben definierten Strukturformeln irgendwelche Reste zweiwertige aromatische Reste, so handelt es sich dabei um ein- oder mehrkernige aromatische Kohlenwasserstoffreste oder um heterocyclisch-aromatische Reste, die ein- oder mehrkernig sein können. Im Falle von heterocyclisch-aromatischen Resten weisen diese insbesondere ein oder zwei Sauerstoff-, Stickstoff- oder Schwefelatome im aromatischen Kern auf.

Mehrkernige aromatische Reste können miteinander kondensiert sein oder über C-C-Bindungen oder über Brückengruppen, wie -O-, -S-, -CO- oder -CO-NH- Gruppen miteinander verbunden sein.

Die Valenzbindungen der zweiwertigen aromatischen Reste können sich in para- oder in vergleichbarer coaxialer oder paralleler Position zueinander befinden, oder auch in meta- oder in vergleichbarer gewinkelter Position zueinander.

Die Valenzbindungen, die in coaxialer oder parallel zueinander befindlicher Stellung stehen, sind entgegengesetzt gerichtet. Ein Beispiel für coaxiale, entgegengesetzt gerichtete Bindungen sind die Biphen-4,4'-diyl Bindungen. Ein Beispiel für parallel, entgegengesetzt gerichtete Bindungen sind die Naphthalin-1,5- oder -2,6-Bindungen, während die Naphthalin-1,8-Bindungen parallel gleichgerichtet sind.

Beispiele für bevorzugte zweiwertige aromatische Reste, deren Valenzbindungen sich in para- oder in vergleichbarer coaxialer oder paralleler Position zueinander befinden, sind einkernige aromatische Reste mit zueinander parallel, entgegengesetzt gerichteten Bindungen, insbesondere 1,4-, 1,5- und 2,6-Naphthylen, oder zweikernige über eine C-C Bindung verknüpfte aromatische Reste mit coaxialen, entgegengesetzt gerichteten Bindungen, insbesondere 4,4'-Biphenyl.

Beispiele für bevorzugte zweiwertige aromatische Reste, deren Valenzbindungen sich in meta- oder in vergleichbarer gewinkelter Position zueinander befinden, sind einkernige aromatische Reste mit zueinander meta-ständigen freien Valenzen, insbesondere 1,3-Phenylen oder zweikernige kondensierte aromatische Reste mit zueinander gewinkelt gerichteten Bindungen, insbesondere 1,6- und 2,7-Naphthylen, oder zweikernige über eine C-C Bindung verknüpfte aromatische Reste mit zueinander gewinkelt gerichteten Bindungen, insbesondere 3,4'-Biphenyl.

Alle diese aliphatischen, cycloaliphatischen oder aromatischen Reste können mit inerten Gruppen substituiert sein. Darunter sind Substituenten zu verstehen, die die ins Auge gefaßte Anwendung nicht negativ beeinflussen.

Beispiele für solche Substituenten sind Alkyl, Alkoxy oder Halogen.

Unter Alkylresten ist verzweigtes und insbesondere geradkettiges Alkyl zu verstehen, beispielsweise Alkyl mit ein bis sechs Kohlenstoffatomen, insbesondere Methyl.

Unter Alkoxyresten ist verzweigtes und insbesondere geradkettiges Alkoxy zu verstehen, beispielsweise Alkoxy mit

ein bis sechs Kohlenstoffatomen insbesondere Methoxy.

Bedeutung irgendwelche Reste Halogen, so handelt es sich dabei beispielsweise um Fluor, Brom oder insbesondere um Chlor.

Die im erfindungsgemäßen Hybridgarn verwendeten Matrixfilamente können aus thermoplastischen Polymeren aufgebaut sein, die üblicherweise eine intrinsische Viskosität von mindestens 0,5 dl/g, vorzugsweise 0,6 bis 1,5 dl/g aufweisen. Die Messung der intrinsischen Viskosität erfolgt in einer Lösung des thermoplastischen Polymeren in Dichloressigsäure bei 25 °C.

Werden im erfindungsgemäß einzusetzenden Hybridgarn Verstärkungsfilamente aus Polyestern verwendet, weisen diese Polyester üblicherweise eine intrinsische Viskosität von mindestens 0,5 dl/g, vorzugsweise 0,6 bis 1,5 dl/g auf. Die Messung der intrinsischen Viskosität erfolgt wie voranstehend beschrieben.

Die erfindungsgemäßen Hybridgarne weisen üblicherweise Garntiter von 6000 bis 150 dtex auf, vorzugsweise von 4500 bis 150 dtex.

Der Einzelfasertiter der Verstärkungsfilamente und der Matrixfilamente bewegt sich üblicherweise im Bereich von 2 bis 10 dtex, vorzugsweise 4 bis 8 dtex.

Die Querschnitte der Verstärkungsfilamente und der Matrixfilamente können beliebig sein; beispielsweise ellipsenförmig, bi- oder multilobal, bändchenförmig oder vorzugsweise rund.

Die Herstellung der thermoplastischen Polymeren erfolgt nach an sich bekannten Verfahren durch Polykondensation der entsprechenden bifunktionellen Monomerkomponenten. Im Falle der Polyester kommen üblicherweise Dicarbonsäuren oder Dicarbonsäureester und die entsprechenden Diolkomponenten zum Einsatz. Derartige thermoplastische und gegebenenfalls elastomere Polyester, Polyurethane, Polyamide und Polyolefine sind bereits bekannt.

Es wurde weiterhin gefunden, daß die Herstellung der erfindungsgemäßen Hybridgarne mittels spezieller Blasverwirbelungsverfahren möglich ist.

Die Blasverwirbelung erfolgt mittels eines Fluids in einer Verwirbelungsdüse, z.B. Wasser oder insbesondere durch ein gegenüber den Vorgarnsträngen inertes Gas, insbesondere durch Luft, das gegebenenfalls befeuchtet ist.

Bei der Blasverwirbelung wird bekanntlich das Filamentmaterial der Blasdüse mit größerer Geschwindigkeit zugeführt als aus ihr abgezogen. Der Geschwindigkeitsüberschuß der Zuführung gegenüber dem Abzug, ausgedrückt in Prozenten bezogen auf die Abzugsgeschwindigkeit, bezeichnet man als die Voreilung.

Durch unterschiedliche Voreilungen von Vorgarnsträngen lassen sich blasverwirbelte Schlingen- oder Glatgarne herstellen.

In diesen Verfahren wird das an sich bekannte Blasverwirbelungsverfahren dahingehend modifiziert, daß vor dem Einlaufen der hochschrumpffähigen Matrixfilamente in die Verwirbelungsdüse deren Schrumpf teilweise oder vollständig durch Erhitzen ausgelöst wird. Die Voreilung dieser Vorgarnkomponente vor dem Erhitzungsschritt ist bei dem Verfahren also größer zu wählen als ohne einen solchen Erhitzungsschritt. Je nach gewählter Voreilung beim Einlauf in die Verwirbelungsdüse und den gewählten Verwirbelungsbedingungen lassen sich Schlingenhybridgarne oder insbesondere Hybridglatgarne erhalten.

Zur Verwirbelung können herkömmliche Verwirbelungsdüsen verwendet werden. Der Verwirbelungsabstand bzw. die Verwirbelungsdichte wird in erster Linie durch den Druck des Verwirbelungsmediums und den jeweils gewählten Düsentyp bestimmt. Um einen erwünschten Verwirbelungsabstand zu erzielen, muß für einen bestimmten Düsentyp ein entsprechender Verwirbelungsdruck gewählt werden. Zweckmäßigerweise liegt der Arbeitsdruck im Bereich von 1 bis 8 bar, vorzugsweise von 1,5 bis 6 bar, insbesondere von 1,5 bis 3 bar.

Die Erfindung betrifft auch ein Verfahren zur Herstellung der oben definierten schrumpffarmen Hybridgarne umfassend die Maßnahmen

a) Zuführen von zwei oder mehreren sich mit unterschiedlichen Geschwindigkeiten bewegendenden Vorgarnsträngen zu einer Verwirbelungsdüse, wobei zumindest ein Teil der Vorgarnstränge (Verstärkungsvorgarn) aus Verstärkungsfilamenten besteht und ein weiterer Teil der Vorgarnstränge (Matrixvorgarn) aus tieferschmelzenden Matrixfilamenten aus thermoplastischen Polymeren besteht, die einen Thermoschrumpf bei 200 °C von mehr als 20 % aufweisen,

b) Erwärmen des Matrixvorgarnes während des Zuführens in die Verwirbelungsdüse auf eine derartige Temperatur, daß zumindest ein Teil des Schrumpfes ausgelöst wird,

c) Verwirbeln der Vorgarnstränge in der Verwirbelungsdüse unter derartigen Bedingungen, daß sich ein primäres Hybridgarn ausbildet,

d) Abziehen des erhaltenen primären Hybridgarnes gegebenenfalls unter Zulassung von Schrumpf und/oder zusätzliches, vorzugsweise berührungsloses Erhitzen.

Das Auslösen des Schrumpfes des Matrixvorgarnes vor dem Einlaufen in die Verwirbelungsdüse kann nach an sich bekannten Methoden erfolgen. Beispielsweise durch Erhitzen mittels Galetten, durch Kontakt mit einer Heizschiene bzw. einem Heizstift, berührungslos durch Durchleiten durch eine Heizvorrichtung, beispielsweise durch eine Vorrichtung, wie in der EP-A-579,092 beschrieben oder durch ein Dampftauchkammerverfahren.

Als Verstärkungsvorgarne können entweder bereits hochfeste Multifilamentgarne der Verwirbelungsvorrichtung vorgelegt werden oder die Multifilamentgarne können unmittelbar vor dem Einlauf in die Verwirbelungsdüse verstreckt und gegebenenfalls fixiert werden.

Vorzugsweise werden Verstärkungsvorgarne eingesetzt, die eine Höchstzugkraft, bezogen auf den Endtiter, von mindestens 60 cN/tex aufweisen.

Weitere bevorzugte Verstärkungsvorgarne weisen einen Thermoschrumpf bei 200°C von 2 bis 8 % auf.

Weitere bevorzugte Verstärkungsvorgarne weisen eine Höchstzugkraftdehnung von 0,5 bis 25 % auf.

An die mechanischen Eigenschaften der Matrixvorgarne werden keine hohen Anforderungen gestellt. Diese müssen zumindest den Verwirbelungsschritt überstehen.

Nach dem Verlassen der Verwirbelungsdüse wird das primäre Hybridgarn abgezogen, wobei üblicherweise höchstens eine geringe Spannung auftreten darf. Je nach den Differenzen in der Voreilung der Vorgarne und den Verwirbelungsbedingungen in der Düse kann sich ein Primärhybridgarn mit keinem, geringem oder hohem Anteil von Schlingen ausbilden. Wird ein Glattegarn gewünscht, so kann das Primärgarn mit geringem oder hohem Anteil von Schlingen unter Schrumpfungserwärmung erhitzt werden. Dabei ziehen sich die Schlingen zusammen und die Garnstruktur wird weitgehend geglättet. Bereits in der Verwirbelungsdüse entstandene Glattegarne werden üblicherweise direkt abgezogen und aufgespült.

Die Verwirbelung der Hybridgarne aus Verstärkungs- und Matrixfilamenten der oben beschriebenen ersten Ausführungsform erfolgt vorzugsweise mittels eines speziellen Warm-Verwirbelungsverfahrens, das in EP-B-0,455,193 beschrieben ist. Hierbei werden zur Vermeidung von Filamentbrüchen beim Verwirbeln die Verstärkungsfilamente vor deren Verwirbeln bis nahe dem Erweichungspunkt erwärmt (bei Glas ca. 600 °C). Die Erwärmung kann durch Galetten und/oder Heizrohr erfolgen, während die niedragschmelzenden thermoplastischen Einzelfilamente aus Polyester ebenfalls vorewärmt werden, um den Schrumpf auszulösen, und der übergeordneten Verwirbelungsdüse zugeführt werden. Die resultierenden glatten, mit hohem Fadenschluß ausgestatteten Hybridgarne sind problemlos webtauglich.

Es wurde gefunden, daß die Herstellung der Hybridgarne aus Verstärkungs- und Matrixfilamenten der oben beschriebenen zweiten Ausführungsform überraschenderweise nach an sich üblichen Verwirbelungstechniken, beispielsweise durch Intermingling- oder Commingling-Techniken erfolgen kann, wie beispielsweise in Chemiefasern/Textilindustrie, (7/8) 1989, T 185-7 beschrieben; allerdings durch den oben beschriebenen Erhitzungsschritt des Matrixvorgarnes modifiziert.

Die erfindungsgemäßen Hybridgarne können nach an sich bekannten Verfahren zu textilen Flächegebilden verarbeitet werden. Beispiele dafür sind Gewebe, Gestricke, Gewirke und insbesondere Gelege. Derartige textile Flächegebilde können durch Aufschmelzen der Matrixkomponente in Verbundwerkstoffe übergeführt oder stabilisiert werden.

Die Erfindung betrifft auch die Verwendung der Hybridgarne zu diesen Zwecken.

Die nachfolgenden Beispiele verdeutlichen die Erfindung ohne diese zu begrenzen.

B Beispiele

1) Herstellung von schrumpfbaren Hybridgarne

Auf einem Spulengatter wurde eine Spule mit Verstärkungsvorgarn und eine Spule mit Matrixvorgarn vorgelegt. Die Natur der Vorgarne sowie die verwendeten Garntiter sind in der nachstehenden Tabelle 1 aufgeführt.

Das Verstärkungsvorgarn wurde über ein Lieferwerk bestehend aus drei Galetten direkt einer Verwirbelungsdüse zugeführt. In einigen Versuchen wurde zwischen die Liefergaletten eine Heizvorrichtung dazwischengeschaltet. Dabei handelte es sich um eine Vorrichtung zum berührungslosen Beheizen von laufenden Fäden, wie sie in der EP-A-569,082 beschrieben worden ist.

Das Matrixvorgarn wurde über ein Lieferwerk bestehend aus zwei Galetten und einer dazwischen angeordneten Heizvorrichtung ebenfalls der Texturierdüse zugeführt. Anstelle oder zusätzlich zur dazwischengeschalteten Heizvorrichtung wurden die Liefergaletten erhitzt. Bei der Heizvorrichtung handelte es sich um eine Vorrichtung zum berührungslosen Beheizen von laufenden Fäden, wie sie in der EP-A-579,092 beschrieben worden ist.

Das Verhältnis der Überlieferung vor der Verwirbelungsdüse und dem nachgeschalteten Abzugswerk bei den Verstärkungsvorgarnen und bei den Matrixvorgarnen werden ebenfalls in der unten aufgeführten Tabelle angegeben.

Die Temperaturen der Galetten der Lieferwerke betrugen wahlweise zwischen 80 und 130 °C.

Nach dem Verlassen der Verwirbelungsdüse wurde das primäre Hybridgarn mittels einer weiteren Galette abgezogen, wobei die Oberflächengeschwindigkeit der Galette so eingeregelt wurde, daß die Garnstruktur auf die textilen Gebrauchseigenschaften optimiert wurde. Einzelheiten zur Durchführung des Verfahrens finden sich in der nachfolgenden Tabelle.

EP 0 801 159 A2

In einer weiteren Tabelle 2 werden die Eigenschaften der erhaltenen Hybridgarne dargestellt.

Tabelle 1

| Herstellungsbedingungen der Hybridgarne | | | | | | |
|---|---------------------------------------|---------------------------------|----------------|--------------------|---|--|
| Beispiel Nr. | Verstärkungsvorgarn (Typ; Titer dtex) | Matrixvorgarn (Typ; Titer dtex) | Überlieferung | | Heizer-/Gäletemperatur Verst.vorgarn (°C) | Heizer-/Gäletemperatur Matr.vorgarn (°C) |
| | | | Verst. vorgarn | Matrix vorgarn (%) | | |
| 1 | PET 1100 | mod.PET 280 | - | 60 | - | 110 (Gal) |
| 2 | PET 550 | mod.PET 280 | - | 30 | - | 110 (Gal) |
| 3 | Glas 3000 | mod.PET 840 | - | 30 | 500 | 110 (Gal) |
| 4 | Glas 3000 | mod.PET 840 | - | 10 | - | 160 |
| 5 | Glas 3000 | mod.PET 830 | - | 30 | 500 | 110 (Gal) |
| 6 | Glas 3000 | mod.PET 750 | - | 60 | 500 | 210 60 (Gal) |
| 7 | Aramid 1100 | mod.PET 280 | - | 50 | 100 (Gal) | 110 (Gal) |
| 8 | C-Faser 3000 | mod.PET 840 | - | 50 | 110 (Gal) | 110 (Gal) |

PET = Polyethylenterephthalat
mod.PET = isophthalsäure-modifiziertes PET

Tabelle 2

| Eigenschaften der Hybridgarne | | | | | |
|-------------------------------|-------------------|---------------------|-------------|--------------------|---------------------|
| Beispiel Nr. | eff. Titer (dtex) | Festigkeit (cN/tex) | Dehnung (%) | Schrumpf bei 200°C | Schrumpf bei 160 °C |
| 1 | 1600 | 50,2 | 18,1 | 3,5 | 1,1 |
| 2 | 930 | 37,9 | 21,8 | 3,9 | 1,0 |
| 3 | 4067 | 45,9 | 0,7 | 0 | 0 |
| 4 | 3880 | 46,5 | 0,8 | 0 | 0 |
| 5 | 4180 | 36,7 | 0,8 | 0,5 | 0 |
| 6 | 4590 | 39,8 | 0,8 | 3,1 | 0,6 |
| 7 | 1583 | 124,6 | 3,6 | 0,3 | 0 |
| 8 | 3219 | 56,1 | 1,3 | 0,1 | 0 |

2) Herstellung von schrumpfbaren Hybridgarne (Variation der Voreilung des Matrixvorgarnes)

Analog zu Beispiel 1 wurden Hybridgarne durch Verwirbeln hergestellt. Als Verstärkungsvorgarne wurden hochfeste PET-Multifilamentgarne des Titers 1100 dtex eingesetzt und als Matrixvorgarne Filamentgarne des Titers 280 dtex auf der Basis von isophthalsäure-modifiziertem PET. Einzelheiten zu den Herstellungsbedingungen sind in Tabelle 3 aufgelistet. Die Eigenschaften der erhaltenen Garne sind in Tabelle 4 dargestellt.

Tabelle 3

| Herstellungsbedingungen der Hybridgarne | | | | |
|---|----------------|----------------|---|--|
| Beispiel Nr. | Überlieferung | | Heizer-/Gallettemperatur Verst.vorgarn (°C) | Heizer-/Galletten temperatur Matr.vorgarn (°C) |
| | Verst. vorgarn | Matrix vorgarn | | |
| 9 | - | - | - | - |
| 10 | - | 10 % | 100 (Gal) | 110 (Gal) |
| 11 | - | 20 % | 100 (Gal) | 110 (Gal) |
| 12 | - | 30 % | 100 (Gal) | 110 (Gal) |
| 13 | - | 40 % | 100 (Gal) | 110 (Gal) |
| 14 | - | 50 % | 100 (Gal) | 110 (Gal) |
| 15 | - | 60 % | 100 (Gal) | 110 (Gal) |

Tabelle 4

| Eigenschaften der Hybridgarne | | | | | |
|-------------------------------|-------------------|---------------------|-------------|--------------------|---------------------|
| Beispiel Nr. | eff. Titer (dtex) | Festigkeit (cN/tex) | Dehnung (%) | Schrumpf bei 200°C | Schrumpf bei 160 °C |
| 9 | 1430 | 56,4 | 18,9 | 8,9 | 7 |
| 10 | 1455 | 55,8 | 18,0 | 5,4 | 1,9 |
| 11 | 1483 | 55,3 | 18,1 | 4,4 | 1,5 |
| 12 | 1517 | 53,7 | 18,2 | 4,2 | 1,4 |
| 13 | 1537 | 53,5 | 18,6 | 3,9 | 0,6 |
| 14 | 1577 | 50,5 | 17,9 | 3,7 | 1,1 |
| 15 | 1600 | 50,2 | 18,1 | 3,5 | 1,1 |

Diese Beispiele zeigen, daß der Schrumpf des verwirbelten Garnes sich bei der Vergrößerung der Voreilung des Matrixvorgarnes verringert.

3) Herstellung Von schrumpfbaren Hybridgarnen (Variation der Voreilung und der Erhitzung des Matrixvorgarnes)

Analog zu Beispiel 1 wurden Hybridgarne durch Verwirbeln hergestellt. Als Verstärkungsvorgarne wurden Glas-Multifilamentgarne des Titers 3000 dtex eingesetzt und als Matrixvorgarne Filamentgarne des Titers 750 dtex auf der Basis von isophthalsäure-modifiziertem PET. Einzelheiten zu den Herstellungsbedingungen sind in Tabelle 5 aufgeführt. Die Eigenschaften der erhaltenen Garne sind in Tabelle 6 dargestellt.

Tabelle 5

| Herstellungsbedingungen der Hybridgarne | | | | |
|---|----------------|----------------|--|---|
| Beispiel Nr. | Überlieferung | | Heizer-/Gallettentemperatur Verst.vorgarn (°C) | Heizer-/Gallettentemperatur Matr.vorgarn (°C) |
| | Verst. vorgarn | Matrix vorgarn | | |
| 16 | - | - | - | 210 |
| 17 | - | 10 % | - | 210 |
| 18 | - | 20 % | - | 210 |
| 19 | - | 30 % | - | 210 |
| 20 | - | 40 % | - | 210 |
| 21 | - | 50 % | - | 210 + 60 (Gal) |
| 22 | - | 60 % | - | 210 + 60 (Gal) |

Tabelle 6

| Eigenschaften der Hybridgarne | | | | | |
|-------------------------------|-------------------|---------------------|-------------|--------------------|---------------------|
| Beispiel Nr. | eff. Titer (dtex) | Festigkeit (cN/tex) | Dehnung (%) | Schrumpf bei 200°C | Schrumpf bei 160 °C |
| 16 | 4181 | 36,1 | 1,1 | 65,5 | n.b. |
| 17 | 4250 | 34,4 | 0,7 | 33,4 | n.b. |
| 18 | 4310 | 28,7 | 0,9 | 29,5 | n.b. |
| 19 | 4380 | 27,5 | 0,7 | 25,1 | n.b. |
| 20 | 4450 | 29,3 | 1,1 | 18,8 | n.b. |
| 21 | 4515 | 30,8 | 1,3 | 7,5 | 3,8 |
| 22 | 4590 | 39,8 | 0,8 | 3,1 | 0,9 |

n.b. = nicht bestimmt

Diese Beispiele zeigen, daß der Schrumpf des verwirbelten Garnes sich bei der Vergrößerung der Voreilung sowie einer verstärkten Erhitzung des Matrixvorgarnes verringert.

4) Bestimmung des Schrumpfes eines Hybridgarnes bei unterschiedlicher Vorspannkraft

In Analogie zu den oben beschriebenen Beispielen wurde ein schrumpfarmes Hybridgarn mit Verstärkungsvorgarn aus PET und mit Matrixvorgarn aus isophthalsäure-modifiziertem PET hergestellt. Der Garntiter betrug 1380 dtex. Dieses Garn wurde mit unterschiedlichen Vorspanngewichten belastet und jeweils für 15 Minuten im Umluftofen bei einer Lufttemperatur von 100 °C bzw. von 160 °C behandelt. Es wurden folgende Thermoschrumpfwerte gemessen:

| Vorspanngewicht (cN) | 0,16 | 0,5 | 0,8 | 1,5 | 3 |
|--------------------------|------|-----|-----|-----|-----|
| Thermoschrumpf bei 100°C | 33,5 | 2,3 | 1 | 0,5 | 0,5 |
| Thermoschrumpf bei 160°C | 0,4 | 0,3 | 0,3 | 0,2 | 0,1 |

5) Bestimmung des Verwirbelungsabstandes von Hybridgarnes mit unterschiedlichem Anteil an Matrixkomponente

In Analogie zu den oben beschriebenen Beispielen wurden verschiedene schrumpfarme Hybridgarne mit Verstärkungsvorgarn aus hochfestem PET und mit Matrixvorgarn aus isophthalsäure-modifiziertem PET hergestellt. Die Garne unterschieden sich durch den Mengenanteil der Matrixkomponente und durch einen unterschiedlichen Verwirbelungsgrad. Der Verwirbelungsabstand wurde mittels eines Rothschild Entanglement Testers ermittelt. Es wurden folgende Werte gemessen:

| Volumen % Matrix im Hybridgarn | 90 | 90 | 80 | 80 | 70 | 70 | 60 | 60 | 50 | 50 |
|--------------------------------|----|-----|----|----|----|----|----|----|----|----|
| intensiv verwirbelt | + | - | + | - | + | - | + | - | + | - |
| flach verwirbelt | - | + | - | + | - | + | - | + | - | + |
| Verwirbelungsabstand (mm) | 57 | 101 | 41 | 87 | 32 | 70 | 28 | 59 | 19 | 51 |

6) Charakterisierung von Eigenschaften von Hybridgarnen mit einer Matrixkomponente mit unterschiedlichem Schmelzpunkt

In Analogie zu den oben beschriebenen Beispielen wurden schrumpfarme Hybridgarne aus Verstärkungsvorgarn aus PET und aus Matrixvorgarn aus unterschiedlichen isophthalsäure-modifizierten PET-Typen hergestellt. Die Herstellungsbedingungen waren jeweils gleich. Die Matrixvorgarne unterschieden sich im Schmelzbereich des PET-Typs. Der Anteil der Matrixkomponente in den Hybridgarnen betrug jeweils 15 bis 20 Vol %. Die Überlieferung des Matrixvorgarnes lag zwischen 50 und 100 %. Einige Eigenschaften der hergestellten Hybridgarne sind in der folgenden Tabelle aufgelistet.

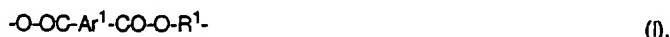
| Hybridgarn Probe | A | B | C |
|---|---------|---------|---------|
| Schmelzbereich mod. PET Komponente (°C) | ca. 130 | ca. 170 | ca. 225 |
| Garntiter (dtex) | 1330 | 1313 | 1558 |
| Thermoschrumpf bei 160°C | 0,7 | 0,9 | 0,9 |
| Thermoschrumpf bei 200°C | 1,3 | 1,8 | 1,9 |
| Höchstzugkraftdehnung (%) | 16 | 16,5 | 15,8 |
| Höchstzugkraft (cN/tex) | 51 | 52,5 | 48,8 |

Es ist zu erkennen, daß sich Hybridgarne mit unterschiedlichen Schmelzbereichen der Matrixkomponente aber vergleichbaren mechanischen Eigenschaften herstellen lassen.

Patentansprüche

- Hybridgarne enthaltend Verstärkungsfilamente und Matrixfilamente aus thermoplastischen Polymeren, die einen tieferen Schmelzpunkt als der Schmelz- oder Zersetzungspunkt der Verstärkungsfilamente aufweisen, dadurch gekennzeichnet, daß die Hybridgarne einen Thermoschrumpf, gemessen an einer Garnprobe unter einer Belastung von 0,0004 cN/dtex bei einer Lufttemperatur von 160 °C, von kleiner gleich 2 %, insbesondere von kleiner gleich 1 %, und bei einer Lufttemperatur von 200 °C von kleiner gleich 5 %, insbesondere von kleiner gleich 3 %, aufweisen.
- Hybridgarne nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß diese eine statische Schrumpfkraft, gemessen nach DIN 53866, Teil 12, bei Temperaturen von bis zu 200 °C von bis zu 0,01 cN/dtex aufweisen.

3. Hybridgarne nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß diese einen Verwirbelungsabstand von weniger als 60 mm, vorzugsweise weniger als 30 mm aufweisen, wobei dieser Wert sich auf eine Messung mit dem Rothschild Entanglement Nadelfestgerät 2050 bezieht.
- 5 4. Hybridgarne nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß es sich um Glatgarne handelt.
5. Hybridgarne nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Matrixfilamente aus thermoplastischen Polymeren einen Schmelzpunkt aufweisen, der mindestens 30 °C unter dem Schmelz- oder Zerstetzungspunkt der Verstärkungsfilamente liegt.
- 10 6. Hybridgarne nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Verstärkungsfilamente einen Anfangsmodul von größer als 50 GPa aufweisen, und vorzugsweise aus Glas, Kohlenstoff oder aromatischem Polyamid bestehen.
- 15 7. Hybridgarne nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Verstärkungsfilamente einen Anfangsmodul von größer als 10 GPa aufweisen und aus Polyester, insbesondere aus Polyethylenterephthalat, bestehen.
8. Hybridgarne nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Matrixfilamente auf Polybutylenterephthalat und/oder aus Polyethylenterephthalat und/oder aus chemisch modifiziertem Polyethylenterephthalat bestehen.
- 20 9. Hybridgarne nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß Verstärkungsfilamente und Matrixfilamente aus einer Polymerklasse bestehen, vorzugsweise aus Kombinationen Polyamid/Polyamid, Polyolefin/Polyolefin oder insbesondere aus Polyester/Polyester.
- 25 10. Hybridgarne nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Matrixfilamente aus einem chemisch modifizierten Polyethylenterephthalat enthaltend die wiederkehrenden Struktureinheiten der Formeln I und II bestehen



30 worin Ar^1 einen zweiwertigen ein- oder mehrkernigen aromatischen Rest darstellt, dessen freie Valenzen sich in para-Stellung oder in einer zu dieser Stellung vergleichbaren parallelen oder koaxialen Stellung zueinander befinden, vorzugsweise 1,4-Phenylen und/oder 2,6-Naphthylen darstellt, R^1 und R^3 unabhängig voneinander zweiwertige aliphatische oder cycloaliphatische Reste darstellen, insbesondere Reste der Formel $-\text{C}_n\text{H}_{2n}-$, worin n eine ganze Zahl zwischen 2 und 10 ist, insbesondere Ethylen, oder einen von Cyclohexandimethanol abgeleiteten Rest darstellen, und R^2 einen zweiwertigen aliphatischen, cycloaliphatischen oder ein- oder mehrkernigen aromatischen Rest darstellt, dessen freie Valenzen sich in meta-Stellung oder in einer zu dieser Stellung vergleichbaren gewinkelten Stellung zueinander befinden, vorzugsweise 1,3-Phenylen darstellt.

- 40 11. Hybridgarne nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, daß die Matrixfilamente aus einem chemisch modifizierten Polyethylenterephthalat bestehen, das 40 bis 95 Mol % der wiederkehrenden Struktureinheiten der Formel I und 60 bis 5 Mol % der wiederkehrenden Struktureinheiten der Formel II enthält, worin Ar^1 1,4-Phenylen und/oder 2,6-Naphthylen ist, R^1 und R^3 Ethylen bedeuten und R^2 1,3-Phenylen ist.

- 45 12. Hybridgarne nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Matrixfilamente aus einem thermoplastischen und elastomeren Polymeren bestehen, insbesondere aus einem Polyurethan, einem Polyamid oder vorzugsweise aus einem Polyester.

- 50 13. Verfahren zur Herstellung der schrumpfarmen Hybridgarne nach Anspruch 1 umfassend die Maßnahmen

a) Zuführen von zwei oder mehreren sich mit unterschiedlichen Geschwindigkeiten bewegenden Vorgarnsträngen zu einer Verwirbelungsdüse, wobei zumindest ein Teil der Vorgarnstränge (Verstärkungsvorgarn) aus Verstärkungsfilamenten besteht und ein weiterer Teil der Vorgarnstränge (Matrixvorgarn) aus tiefer-schmelzenden Matrixfilament n aus thermoplastischen Polymeren besteht, die einen Thermoschrumpf bei 55 200 °C von mehr als 20 % aufweisen,

b) Erwärmen des Matrixvorgarnes während des Zuführens in die Verwirbelungsdüse auf eine derartige Temperatur, daß zumindest ein Teil des Schrumpfes ausgelöst wird,

EP 0 801 159 A2

c) Verwirbeln der Vorgarnstränge in der Verwirbelungsdüse unter derartigen Bedingungen, daß sich ein primäres Hybridgarn ausbildet, und

d) Abziehen des erhaltenen primären Hybridgarnes gegebenenfalls unter Schrumpfung und/oder zusätzlichem Erhitzen.

14. Verfahren nach Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, daß die Unterschiede in der Voreilung der in die Verwirbelungsdüse einlaufenden Vorgarne so gewählt werden, daß sich beim Verwirbeln ein Hybridglattgarn ausbildet.

15. Verfahren nach Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, daß die Unterschiede in der Voreilung der in die Verwirbelungsdüse einlaufenden Vorgarne so gewählt werden, daß sich beim Verwirbeln ein Hybridschlingengarn ausbildet, dessen Schlingen durch Auslösen des Schrumpfes in einer oder mehreren darauffolgenden Erhitzungsstufen wieder weitgehend geglättet werden.

16. Verwendung der schrumpfarmen Hybridgarne nach Anspruch 1 zur Herstellung von Verbundwerkstoffen oder von textilen Flächengebilden, insbesondere zur Herstellung von Gelegen.

(19)



Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11)

EP 0 801 159 A3

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(88) Veröffentlichungstag A3:
16.09.1998 Patentblatt 1998/38

(51) Int. Cl.⁶: **D02G 3/04**, D02G 3/18,
D02G 1/16, D02G 1/08,
D02G 3/40

(43) Veröffentlichungstag A2:
15.10.1997 Patentblatt 1997/42

(21) Anmeldenummer: **97105367.3**

(22) Anmeldetag: **01.04.1997**

(84) Benannte Vertragsstaaten:
BE CH DE FR GB IT LI NL

(30) Priorität: **09.04.1996 DE 19613965**

(71) Anmelder:
Hoechst Trevira GmbH & Co. KG
65929 Frankfurt am Main (DE)

(72) Erfinder: **Geirhos, Josef**
86399 Bobingen (DE)

(54) Schrumpfarne Hybridgarne, Verfahren zu deren Herstellung und deren Verwendung

(57) Beschrieben werden schrumpfarne Hybridgarne enthaltend Verstärkungsfilamente und Matrixfilamente aus thermoplastischen Polymeren, die einen tieferen Schmelzpunkt als der Schmelz- oder Zersetzungspunkt der Verstärkungsfilamente aufweisen. Die Garne sind durch einen Thermoschrumpf bei 160 °C von kleiner gleich 2 % und bei 200 °C von kleiner gleich 5 % gekennzeichnet.

Diese Garne lassen sich zur Herstellung von Verbundwerkstoffen einsetzen.

EP 0 801 159 A3

EP 0 801 159 A3



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung

EP 97 10 5367

| EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE | | | |
|--|---|--|--|
| Kategorie | Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile | Betrifft Anspruch | KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.6) |
| P,A | EP 0 717 133 A (HOECHST AG) 19.Juni 1996 * Seite 4, Zeile 29 - Seite 6, Zeile 42; Beispiel 1 * | 1,5,6 | D02G3/04 D02G3/18 D02G1/16 D02G1/08 D02G3/40 |
| A,D | EP 0 455 193 A (HOECHST AG) 6.November 1991 * Seite 4, Zeile 25; Ansprüche 1-12 * | 1 | |
| P,A | EP 0 737 763 A (HOECHST AG) 16.Oktober 1996 * Spalte 4, Zeile 16 - Spalte 8, Zeile 4 * | 1 | |
| A | GB 153 927 A (VYZKUMNY. USTAV PLETARSKY) 14.Juni 1978 * Beispiel 1 * | 1 | |
| E | US 5 688 594 A (LICHSCHEIDT BENT ET AL) 18.November 1997 * Spalte 3, Zeile 36 - Spalte 6, Zeile 67 * | 1-16 | |
| | | | RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int.Cl.6) |
| | | | D02G |
| Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt | | | |
| Recherchenort DEN HAAG | | Abschlußdatum der Recherche 28.Juli 1998 | Prüfer V Beurden-Hopkins, S |
| KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE | | | |
| X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : nichtschriftliche Offenbarung P : Zwischenliteratur | | T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentedokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus anderen Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument | |

EPO FORM 1503 03/82 (P/C/C03)